

0000289587

WPI Acc no: 1970-49087R/197027

**Vegetable phosphatides as emulsifying - agents**

Patent Assignee: UNILEVER NV (UNIL)

Patent Family ( 9 patents, 7 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
BE 744202	A	00000000				197027	B
NL 197000322	A	00000000				197029	E
DE 1900959	A	00000000	DE 1900959	A	19690109	197035	E
FR 2028016	A	00000000				197101	E
US 3652397	A	00000000				197217	E
CA 905317	A	00000000				197231	E
GB 1285644	A	00000000				197233	E
DE 1900959	B	00000000	DE 1900959	A	19690109	197346	E
NL 154401	B	19770915				197742	E

Priority Applications (no., kind, date): DE 1900959 A 19690109

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
BE 744202	A	FR			
CA 905317	A	EN			

#### Alerting Abstract BE A

Vegetable phosphatides having improved emulsifying power are prepd. by partially hydrolysing an aq. emulsion of vegetable phosphatides with an enzyme prepn. contng. phospholipase A and lipase at 30-70 degrees C. to form a hydrolysate contng. 2-15% lysophosphatides (based on total phosphatides), treating the hydrolysate with an organic solvent to extract the phosphatides and lysophosphatide separating the phases, recovering the products and opt. adding a carrier.

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** VEGETABLE; EMULSION; AGENT

#### Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A23J-0007/00	A	I		R	20060101
C07F-0009/10	A	I		R	20060101
A23J-0007/00	C	I		R	20060101
C07F-0009/00	C	I		R	20060101

**ECLA:** A23J-007/00, C07F-009/10K

**US Classification, Current Main:** 435-131000; **Secondary:** 426-603000, 426-604000, 426-605000, 426-662000 ,  
435-128000, 435-136000, 435-197000, 435-198000, 554-079000, 987-233000

**File Segment:** CPI

**DWPI Class:** B07; C03; D13; J02

**Manual Codes (CPI/A-N):** B04-B01B; B05-B01P; B12-M09; C04-B01B; C05-B01P; C12-M09; D03-F

Print | Close

Patent Record View

Thursday, June 16 2011

THOMSON INNOVATION

**Patent/Publication:** DE1900959B2 Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit universeller Emulgierkraft**Bibliography****DWPI Title**

Vegetable phosphatides as emulsifying agents

**Original Title**

Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit universeller Emulgierkraft

**Assignee/Applicant**Standardized: **UNILEVER N.V ROTTERDAM (NIEDERLANDE)**

Original: Unilever N.V. Rotterdam NL

**Inventor**

Pardun Hermann Dipl.-Chem. Dr. 4190 Kleve

**Publication Date (Kind Code)**

1973-10-25 (B2)

**Application Number / Date**

DE1900959A / 1969-01-09

**Priority Number / Date / Country**

DE1900959A / 1969-01-09 / DE

**Abstract**

No Abstract exists for this Record

**Classes/Indexing****US Class**Current: **12s**

Original: -

Field Of Search: -

**Legal Status****INPADOC Legal Status**

Gazette Date	Code	Description
1977-12-31	E77 +	VALID PATENT AS TO THE HEYMANNS-INDEX 1977
1974-05-22	C3 +	GRANT AFTER TWO PUBLICATION STEPS (3RD PUBLICATION)

Get Family Legal Status

**Family****Family**

INPADOC Family (12)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
DE1900959B2	1973-10-25	Pardun Hermann Dipl.-Chem. Dr. 4190 Kleve	UNILEVER N.V ROTTERDAM (NIEDERLANDE)	Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit universeller Emulgierkraft
AT306495B_	1973-04-10	PARDUN	UNILEVER NV	Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit


		HERMANN		verbesserter Emulgierkraft fuer Pflanzenfette
BE744202A1	1970-07-08	PARDUN H	UNILEVER NV	PROCEDE DE PREPARATION DE PHOSPHATIDES VEGETAUX AYANT UN POUVOIR EMULSIONNANT UNIVERSEL
DE1900959A1	1970-08-27	Pardun Dipl.-Chem. Dr. Hermann 4190 Kleve	UNILEVER NV	Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit universeller Emulgierkraft
DE1900959C3	1974-05-22	PARDUN HERMANN DIPL-CHEM.DR 4190 KLEVE	UNILEVER N.V ROTTERDAM (NIEDERLANDE)	-
DK139861B_	1979-05-07	PARDUN HERMANN	UNILEVER NV	Fremgangsmåde til fremstilling af plantephosphatider med universel emulgeringsevne.
DK139861C_	1979-10-08	PARDUN H	UNILEVER N.V	-
FR2028016A1	1970-10-02	-	UNILEVER NV	-
GB1285644A_	1972-08-16	PARDUN HERMANN	UNILEVER LTD	PREPARATION OF PHOSPHATIDES
NL154401B_	1977-09-15	PARDUN HERMANN	UNILEVER NV	WERKWIJZE TER BEREIDING VAN PLANTAARDIGE FOSFATIDEN MET VERBETERDE EMULGERENDE EIGENSCHAPPEN.
NL197000322A_	1970-07-13	-	-	-
US3652397A_	1972-03-28	Pardun Hermann	LEVER BROTHERS LTD	PREPARATION OF PHOSPHATIDES

## Claims

No Claims exist for this Record

## Description

### Background/ Summary

 Expand Background/Summary

### Drawing Description

Drawing Description

### Description

Description

## Citations

### Citation

Citing Patents (0)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

## **Other**

### **Attorney / Agent**

Werth A. van der Dr.-Ing.; Lederer F. Dipl.-Chem. Dr. Patentanwaelte, 2000 Hamburg und 8000 Muenchen

Copyright 2007-2011 THOMSON REUTERS

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

B 01 f. 17 00  
A 23 j. 7 00

52

Deutsche Kl.:

12 s  
53 i, 3 011  
8  
1

10

11

21

22

43

44

## Auslegeschrift 1 900 959

Aktenzeichen: P 19 00 959.7-43

Anmeldetag: 9. Januar 1969

Offenlegungstag: 27. August 1970

Auslegetag: 25. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit universeller Emulgierkraft

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Unilever N.V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;  
Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Pardun, Hermann, Dipl.-Chem.Dr., 4190 Kleve

66

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Pflanzenphosphatiden mit universeller Emulgierkraft sowohl für Öl-in-Wasser- als auch für Wasser-in-Öl-Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pflanzenphosphatide oder deren Gemische, darunter auch Rohphosphatide, zunächst mit technischen Enzympräparaten tierischer oder pflanzlicher Herkunft, die sowohl Lipase als auch Phospholipase A enthalten, in einer Menge von 0,05 bis 0,2%, Rohenzyme, bezogen auf die Phosphatidmenge, bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 70°C, partiell bis auf einen Lysophosphatidgehalt von mindestens 2 und unter 15%, bezogen auf die Gesamtphosphatide, hydrolysiert und anschließend derart mit organischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen behandelt, daß sich bei der Behandlung mindestens zwei Phasen bilden, von denen eine das Gemisch von gereinigten und aktivierten Phosphatiden und Lysophosphatiden und mindestens eine andere die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält, worauf die phosphatid- und lysophosphatidhaltige Phase, zweckmäßigerweise nach Zusatz von raffiniertem Öl oder anderen Trägerstoffen, von den Lösungsmittelresten befreit wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial die bei der Pflanzenöl-Extraktion anfallenden Phosphatidschleime verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrolysat mit einem organischen Lösungsmittel, in dem das gesamte Hydrolysat löslich ist, und mit einem organischen Nichtlösungsmittel für Phosphatide und Lysophosphatide, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser, behandelt wird.

Die als Nebenprodukte bei der Gewinnung pflanzlicher Öle anfallenden Phosphatidgemische, gewöhnlich als Pflanzenlecithine bezeichnet, bestehen zu etwa 65% aus einem in Aceton unlöslichen Gemisch von Phosphatiden, Zuckern, Glykolipiden und zu etwa 35% aus acetonlöslichen Stoffen, vornehmlich Neutralöl, freien Fettsäuren und unverseifbaren Bestandteilen. Sie können beispielsweise aus den mit Lösungsmitteln extrahierten Ölen, nach deren Befreiung von Lösungsmitteln, bei 95 und 100°C mit Wasser hydratisiert werden, beispielsweise durch Einleiten von Wasserdampf. Die so erhaltenen gequollenen Schleimstoffe werden durch Zentrifugieren von der Hauptmenge des Öles befreit und im Vakuum eingedampft.

Die so gewonnenen Pflanzenlecithine werden als Emulgatoren in W/O-Emulsionen, wie z. B. Margarine, aber auch in O/W-Emulsionen, wie Mayonnaise und Salatsoßen, verwendet. Ihre Emulgierkraft ist nicht sehr groß, da die in ihnen in annähernd gleichen Teilen enthaltenen Phosphatidgruppen, nämlich die Cholinlecithine, die Kephalline und Inositphosphatide aufeinander antagonistisch wirken.

Man hat zwar schon versucht, die Emulgierfähigkeit von pflanzlichen Phosphatiden dadurch zu verbessern, daß man wäßrige, ölhaltige Pflanzenphosphatidmul-

sionen mit Lipase bei Temperaturen von 50 bis 80°C über mehrere Stunden behandelt hat (dänisches Patent 101 649). Durch die Einwirkung der Lipase, welche ein teilsplattendes Enzym darstellt, tritt eine Hydrolyse der Triglyceride und damit zwar einerseits eine erwünschte Verbesserung der Emulgierfähigkeit, aber gleichzeitig auch eine unerwünschte Erhöhung des Gehaltes an freien Fettsäuren ein. Infolge der gleichzeitigen Entstehung von freien Fettsäuren und anderen Abbauprodukten ist der Geschmack der so hergestellten Produkte unangenehmer als der normaler Pflanzenphosphatide.

Es war ferner aus der Literatur bekannt, daß Pankreasextrakt und die im Pankreasextrakt oder Pankreatin neben anderen Enzymen vorkommende Lecithinase A, welche durch Hitzeinaktivierung dieser anderen Enzyme, z. B. durch Erhitzen einer wäßrigen Suspension von Pankreatin auf 80 bis 90°C während einer halben Stunde und anschließende 4stündige Extraktion des wasserunlöslichen Rückstandes mit Alkohol bei 45°C dargestellt werden kann, das Lecithin in Lysolecithin umzuwandeln vermag (H. Wittcoff, »The Phosphatides«, 1951, S. 99 bis 108).

Es wurde nun gefunden, daß man zu universell anwendbaren Emulgatoren sowohl für Öl-in-Wasser- als auch für Wasser-in-Öl-Emulsionen mit völlig indifferentem Geschmack und heller Farbe gelangt, wenn man Pflanzenphosphatide oder deren Gemische, darunter auch Rohphosphatide, zunächst mit technischen Enzympräparaten tierischer oder pflanzlicher Herkunft, die sowohl Lipase als auch Phospholipase A enthalten, in einer Menge von 0,05 bis 0,2%, Rohenzyme, bezogen auf die Phosphatidmenge, bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 70°C, vorzugsweise 40 bis 50°C partiell bis auf einen Lysophosphatidgehalt von mindestens 2% und unter 15%, vorzugsweise 4 bis 12%, bezogen auf die Gesamtphosphatide, hydrolysiert und anschließend derart mit organischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen behandelt, daß sich bei der Behandlung mindestens zwei Phasen bilden, von denen eine das Gemisch von gereinigten und aktivierten Phosphatiden und Lysophosphatiden und mindestens eine andere die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält, worauf die phosphatid- und lysophosphatidhaltige Phase, gegebenenfalls nach Zusatz von raffiniertem Öl oder anderen Trägerstoffen, von den Lösungsmittelresten, beispielsweise durch Einuampfen im Vakuum, befreit wird.

Als Ausgangsmaterial für das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung sind Pflanzenrohlecithine geeignet, welche bei der Pflanzenölgewinnung als Nebenprodukte anfallen, z. B. Soja-, Erdnuß-, Sonnenblumen- und Rapslecithin.

So kann man beispielsweise die bei der Gewinnung pflanzlicher Öle durch Extraktion mit Lösungsmitteln erhältlichen Phosphatidschleime, welche aus den von Lösungsmitteln befreiten Ölen durch Dampf- oder Wasserbehandlung bei Temperaturen von 95 bis 100°C anfallend oder die nach durch Zentrifugieren dieser Phosphatidschleime von der Hauptmenge des Öles befreiten und dann im Vakuum eingedampften Rohphosphatide, die etwa 65% Phosphatide und 35% Öl enthalten, als Ausgangsmaterial verwenden.

Ferner kann man auch von einem zuvor mit Fettlösungsmitteln, z. B. Aceton, entölten Rohphosphatidgemisch ausgehen, jedoch ist eine vorherige Entölung der Rohphosphatidgemische nicht unbedingt notwendig.

Als Ausgangsmaterial lassen sich auch durch Lösungsmittelfraktionierung oder andere Verfahren aus dem Rohphosphatidgemisch erhaltene Phosphatidfraktionen erfindungsgemäß verwenden, z. B. alkohol-lösliche und alkoholunlösliche Fraktionen der Rohphosphatide, insbesondere alkohollösliche Fraktionen mit einem Gewichtsverhältnis von Phosphatidylcholin (Lecithin) zu Phosphatidyläthanolamin (Kopalin) von mindestens 4:1.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch auf Pflanzenphosphatide angewendet werden, welche zuvor einer Säurebehandlung nach dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 1 492 974 unterworfen wurden.

Erfindungsgemäß wird die partielle Hydrolyse der Phosphatide mit solchen Enzympräparaten ausgeführt, neben Lipase auch Phospholipase A<sub>2</sub> enthalten. Hierfür kommen geeignete technische Enzympräparate pflanzlicher oder tierischer Herkunft in Frage, z. B. technische Extrakte aus Pankreas, das sogenannte Pankreatin, Enzympräparate aus Schimmelpilzen od. dgl. Die Rohenzyme werden in Mengen von 0,05 bis 0,2%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1%, bezogen auf die Phosphatidmenge, verwendet.

Die partielle Hydrolyse wird in Gegenwart von mindestens 25% vorzugsweise mindestens 50% Wasser, bezogen auf die zu hydrolysierenden Produkte, bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 70°C, vorzugsweise 40 bis 50°C, durchgeführt.

Das Ausmaß der Hydrolyse ist bei vorgegebener Temperatur um so größer, je mehr Enzympräparat, bezogen auf zu hydrolysierendes Phosphatid, verwendet wird. Auch kann durch Einsatz höherer Mengen Enzympräparat die Reaktionsdauer für einen bestimmten Hydrolysegrad verkürzt werden. Die Reaktionsdauer kann 3 bis 60 Stunden betragen.

Die Hydrolyse wird zweckmäßig so weit getrieben, bis etwa 5 bis 20% freie Fettsäuren gebildet worden sind.

Unter Zugrundelegung einer Ausgangssäurezahl von etwa 20 kann der Anstieg der Säurezahl bei der enzymatischen Behandlung etwa 50 bis 300% betragen.

Die auf diese Weise gewonnenen partiellen Hydrolysate werden erfindungsgemäß durch weitere Behandlung mit organischen Lösungsmitteln, die gegebenenfalls Wasser enthalten, gereinigt, und zwar werden sie derart mit organischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen behandelt, daß sich bei der Behandlung mindestens zwei Phasen bilden, von denen eine das Gemisch von gereinigten und aktivierten Phosphatiden und Lysophosphatiden und mindestens eine andere Phase die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält.

Dabei ist es von Vorteil, daß man das von der Hydrolyse her vorhandene Wasser nicht zu entfernen braucht und somit einen zusätzlichen Verfahrensschritt spart. Die Möglichkeit, die Lösungsmittelfraktionierung in Anwesenheit sogar größerer Mengen Wasser durchführen zu können, bietet den weiteren Vorteil, daß hierdurch gleichzeitig Bitterstoffe entfernt werden, die praktisch in jedem Phosphatidgemisch enthalten sind. Außerdem entfernt man mit dem Wasser auch einen großen Teil der im Rohgemisch enthaltenen Zucker und verhindert damit die Bildung bitterschmeckender Substanzen durch Reaktion der aldehydgruppenhaltigen Zucker mit den Aminogruppen der Cephaline.

Zu diesem Zweck können die partiellen Hydrolysate zunächst in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden, in dem das gesamte Hydrolysat löslich ist.

Hierfür eignen sich im allgemeinen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 7 C-Atomen, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Benzol sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen, z. B. Dichlormethan, Dichloräthan, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff. So können beispielsweise auf 1 kg Hydrolysat, wasserfrei berechnet, 0,5 bis 1,5 l Hexan verwendet werden.

Durch Zusatz eines zweiten organischen Lösungsmittels, in dem die Phosphatide und Lysophosphatide unlöslich sind, werden diese aus der Lösung gefällt. Hierfür eignen sich insbesondere niedermolekulare Ketone oder Alkylester organischer Säuren wie beispielsweise Aceton, Methylacetat, Äthylformiat. So können beispielsweise für 1 kg Hydrolysat, wasserfrei berechnet, 1,5 bis 3 l Aceton verwendet werden. Diese beiden Operationen können einmal oder mehrere Male wiederholt werden.

Diese Lösungsmittel können bis zu 20 Volumprozent Wasser enthalten, wobei das Wasser auch aus dem Hydrolysat stammen kann. Bei der vorstehend beschriebenen Lösungsmittelbehandlung werden zwei flüssige Phasen gebildet, von denen eine Phase Öl, Fettsäuren und sonstige Verunreinigungen und die andere Phase die Phosphatide und Lysophosphatide enthält. Nach Trennung der beiden Phasen voneinander werden die Phosphatide und Lysophosphatide vom Lösungsmittel, beispielsweise durch Eindampfen im Vakuum, befreit.

Nach einer weiteren Ausführungsform kann das Hydrolysat mit wasserhaltigen niedermolekularen Alkoholen oder Ketonen, wie beispielsweise Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol und Aceton behandelt werden, wobei die Lösungsmittel aus Alkohol und Wasser bzw. Keton und Wasser im Volumenverhältnis von etwa 1:1,5 bis etwa 2:1 zusammengemischt werden. Hierbei wird das partiell hydrolysierte Phosphatidgemisch zunächst mit wenig Alkohol bzw. Keton innig verrührt, dann gibt man den wasserhaltigen Alkohol bzw. das wasserhaltige Keton hinzu, bis sich drei Schichten gebildet haben, von denen die oberste aus dunkel gefärbtem Neutralöl und Fettsäuren, die mittlere aus einer Lösung von Bitterstoffen und Zucker im wasserhaltigen Lösungsmittel und die untere im wesentlichen aus Phosphatiden und Lysophosphatiden sowie Lösungsmittel besteht. Zur Trennung dieser Schichten wird meist eine Zentrifuge benötigt.

Für den Fall, daß das Hydrolysat bereits eine ausreichende Menge an Wasser enthält, können die Alkohole oder Ketone auch wasserfrei zugesetzt werden.

Bei Verwendung von Aceton, das etwa 5 bis 30% Wasser enthält, werden zwei Schichten gebildet, von denen die untere Schicht im wesentlichen die Phosphatide und Lysophosphatide und die obere Schicht im wesentlichen das Öl und die Fettsäuren enthält.

Zur Erleichterung der Trennung können dem durch partielle Hydrolyse erhaltenen Phosphatid-Lysophosphatid-Gemisch vor seiner Behandlung mit wasserhaltigen Alkoholen oder wasserhaltigen Ketonen etwa 10 bis 100% aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit etwa 5 bis 7 C-Atomen, bezogen auf das Gewicht des Phosphatid-Lysophosphatid-Gemisches, zugesetzt werden, wie beispielsweise Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Benzol.

## 5

Auch durch gleichzeitige Behandlung der Hydrolysate mit chlorierten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methylenchlorid, Dichloräthan, Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff und bis zu der gleichen Volumenmenge Wasser, welches auch aus dem Hydrolysat stammen kann, und anschließendes Zentrifugieren kann eine wirksame Reinigung erzielt werden. In diesem Fall befindet sich das gereinigte Phosphatid-Lysophosphatid-Gemisch in der obersten Schicht.

Nachdem die gereinigte phosphatid-lysophosphatidhaltige Phase abgetrennt worden ist, wird sie von den Lösungsmittelresten befreit, z. B. durch Eindampfen im Vakuum.

Da die gereinigten Phosphatidhydrolysate, ähnlich wie reine Phosphate, an der Luft schnell durch Oxidation verderben würden, setzt man zweckmäßigerweise vor dem abschließenden Eindampfprozeß Träger-substanzen, wie Neutralöle, Mono-Diglyceride, Glycerin, Sorbit, 1,3-Propandiol, Milchsäureäthylester od. dgl., zu.

Die Endprodukte des Verfahrens sind universell brauchbare Emulgatoren, die sich mit gleich gutem Erfolg bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, z. B. Margarine, Mayonnaise und Salatsoßen, Futtermitteln, z. B. künstliche Kälbermilch, kosmetischen Präparaten, z. B. Lotionen, Salben und medizinisch pharmazeutischen Präparaten verwenden lassen.

## Beispiel 1

1000 g Sojarohlecithin wurden mit 1000 g Wasser zu einer Emulsion verrührt. Die Emulsion wurde nach Zusatz von 1 g technischem Pankreatin 16 Stunden auf 50°C erhitzt. Nach dem Eindampfen resultierten etwa 1000 g eines partiell hydrolysierten Lecithins mit der Säurezahl 33, der Jodfarbe 40 und einem Gehalt von 15,6% Cholinlecithin, 8,5% Kephalin und 3,0% Lysolecithin. 500 g dieses Produktes wurden zur Reinigung in 500 ml Hexan gelöst und mit 1100 ml Aceton, das 2,5% Wasser enthielt, extrahiert. Nach dem Absitzen der Schichten wurde die obere Schicht abgezogen und die untere noch zweimal mit 550 ml Hexan und 1100 ml wasserhaltigem Aceton extrahiert. Der phosphatidhaltige Rückstand wurde nach Zugabe einer dem extrahierten Öl gewichtsgleichen Menge an raffiniertem Sojaöl eingedampft. Das Produkt hatte bei gleichem Phosphatidgehalt nunmehr die Säurezahl 19,7 und die Jodfarbe 25.

Zur Bestimmung der Emulgierfähigkeit wurden in einen Mischzylinder von 100 ml Inhalt 50 ml Wasser von 50°C und eine Lösung von 1 g des zu untersuchenden Phosphatids in 9 g Erdnußweichfett vom Schmelzpunkt 32°C gegeben und durch 20maliges Schwenken des Zylinders um 180° eine grobe Emulsion hergestellt. Der Zylinder wurde dann in ein auf 50°C temperiertes Wasserbad gegeben und die Zeit in Stunden (Halbwertszeit) notiert, die verging, bis sich 25 ml Wasser abgeschieden hatten.

	Halbwertszeit in Stunden bei 50°C	
	destilliertes Wasser	Wasser von 13° dH
Rohes Hydrolysat ..	2,8	3,0
Gereinigtes Hydrolysat . . . .	4,25	4,0

## Beispiel 2

2000 g eines durch Hydratation von extrahiertem Sojaöl erhaltenen Sojaschlamms mit 56,6% Trocken-substanz wurden mit 500 mg technischem Pankreatin vermischt und danach 51 Stunden bei 60°C sich selbst überlassen. Die Säurezahl der Trockensubstanz stieg in dieser Zeit von 20 auf 38.

400 g Hydrolysat mit einem Wassergehalt von 44% wurden mit 1000 ml Aceton bei Zimmertemperatur verrührt. Nach längerem Stehen wurde die trübe Ober-schicht vom Bodensatz abgossen und letzterer noch-mals mit 1000 ml Aceton extrahiert. Durch Eindampfen des Extraktes wurden 70 g eines dunklen, fettsäure-reichen Öls erhalten. Der Rückstand lieferte nach dem Eindampfen mit 70 g raffiniertem Sojaöl 200 g ge-reinigte Phosphate.

## Beispiel 3

Weitere 400 g des im Beispiel 2 erhaltenen wäßrigen Hydrolysats wurden mit 200 ml Isopropylalkohol 15 Minuten bei Zimmertemperatur verrührt. Die Mischung wurde anschließend zentrifugiert. Beim Ein-dampfen der oberen und mittleren Fraktion wurden 44 g Öl erhalten. Beim Konzentrieren der unteren Phase nach Zugabe der gleichen Menge raffinierten Sojaöls resultierten 201 g eines gereinigten Phos-phatidgemisches.

## Beispiel 4

	Un-gereinigtes Hydrolysat nach Beispiel 2	Gereinigtes Hydrolysat nach Beispiel		
		2	3	4
Analysendaten				
Jodfarbe 1:10 ...	32	18	28	20
Säurezahl .....	38	20	35	26
Cholinlecithin, %	13,8	13,5	13,7	13,5
Kephalin, %	8,0	7,8	7,6	7,4
Lysolecithin, %	5,0	4,9	4,8	5,0
Geschmack				
Schwellen-wert <sup>1)</sup> , %	0,5	1,0	1,0	1,0
Antispritzwirkung in Margarine <sup>2)</sup> nach Zusatz von				
0,25 g/kg Fett ....	1	1	1	2
0,5 g/kg Fett ....	1	2	2	4
1,0 g/kg Fett ....	1	3	5	6
2,0 g/kg Fett ....	3	5	6	8
4,0 g/kg Fett ....	5	5	7	8

<sup>1)</sup> Das ist diejenige Konzentration des Phosphatids in Erdnuß-öl, die von 50% aller Prüfer noch wahrgenommen werden kann.

<sup>2)</sup> 1 = sehr schlecht, 10 = ausgezeichnet.

Weitere 400 g des gemäß Beispiel 2 erhaltenen wäßrigen Hydrolysats wurden bei 20°C 1/2 Stunde mit 1200 ml 1,2-Dichloräthan intensiv verrührt. Nach Ab-

scheidung des pulverförmigen Phosphatidgemisches wurde die ölhaltige Dichloräthanschicht zunächst durch Dekantieren und anschließend durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch Eindampfen wurden hieraus 71 g Öl erhalten.

Nach Zugabe der gleichen Menge raffinierten Sojaöls wurde der phosphatidhaltige Rückstand eingedampft.

Ausbeute: 201,0 g gereinigtes Phosphatidgemisch.

Weitere 400 g des nach Beispiel 2 erhaltenen wäßrigen Hydrolysats wurden bei 70°C im Rotationsverdampfer unter Vakuum entwässert. Dabei wurden 201 g Phosphatidgemisch erhalten.

Die Überlegenheit der nach den Beispielen 2 und 4 gereinigten Hydrolysate gegenüber dem nicht gereinigten Hydrolysat geht aus vorstehender Gegenüberstellung hervor. Alle Daten beziehen sich auf das wasserfreie Endprodukt.

#### Beispiel 5a

Nachstehende Versuche veranschaulichen das unterschiedliche Verhalten von reiner Lipase und der erfindungsgemäß verwendeten Kombination von Lipase und Phospholipase A bei der Hydrolyse von Sojalecithin.

Die hier verwendete Ricinuslipase wurde wie folgt hergestellt:

Ricinussamen wurden von Hand von den Samenschalen und den Samenhäutchen befreit. 10 g geschälte Ricinusbohnen wurden im Starmix mit 100 ml Wasser so lange intensiv gemischt, bis eine homogene Suspension entstanden war. Diese wurde 15 Minuten bei 3500 Upm zentrifugiert. Die Suspension trennte sich dabei in eine milchähnliche Unterphase und eine sahnähnliche Oberphase. Letztere, die das Lipaseferment enthält, wurde von uns verwendet.

25 g Sojalecithin (SZ = 22,32% Öl, 16,7% Lecithin, 11,6% Képhalin, keine Lysoverbindungen) wurden mit 25 g Wasser zu einer Emulsion verrührt. Dann wurden 1,5 g frisch hergestellter Fermentsahne hinzugefügt und das Ganze durch Zugabe von 0,75 ml 10%iger Ameisensäure auf den pH-Wert von etwa 4,5 eingestellt. Die Mischung blieb 16 Stunden bei 50°C stehen und wurde dann im Rotationsverdampfer eingedampft.

In einem zweiten Versuch wurde die gleiche Lecithin-emulsion mit 0,1% technischem Pankreatin versetzt und die Mischung ebenfalls 16 Stunden bei 50°C aufbewahrt und dann im Rotationsverdampfer eingedampft.

Die unterschiedliche Reaktionsweise geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	SZ	Lecithin %	Képhalin %	Lysolecithin %	Emulgiertest 50°C Halbwertszeit in Stunden*)
Ausgangslécithin .....	22	16,7	11,6	0	0,001
Hydrolysat nach Behandlung mit Ricinuslipase .....	68	14,8	10,4	0	0,001
Hydrolysat nach Behandlung mit Pankreatin .....	37	11,9	7,4	2,8	6,7

\*) In Wasser von 13°dH.

Durch Behandlung mit Ricinuslipase wird also vornehmlich aus dem im Sojalecithin vorhandenen Ölanteil Fettsäure abgespalten. Eine partielle Hydrolyse der Phosphatide unter Bildung von Lysophosphatiden findet aber nicht statt. Daher ist bei der Lipase-

spaltung auch keine Verbesserung der Emulgierwirkung zu beobachten.

Bei der Pankreatin katalysierten Reaktion dagegen führt die Bildung von Lysophosphatiden zu verbesserter Emulgierwirkung.

#### Beispiel 5b

150 g Lecithinschleim (32,2% Wasser, 67,9% Acetonunlösliches in der Trockensubstanz) wurden bei Zimmertemperatur 10 Minuten mit einer Suspension von 200 mg Pankreatin Merck Nr. 7130, Lipaseaktivität etwa 4000 E/g, in 10 ml Wasser innig vermischt. Die Mischung wurde auf eine Anzahl Reagenzgläser verteilt, die verschlossen und in ein auf 65°C temperiertes Wasserbad gesenkt wurden.

In bestimmten Zeitabständen wurde ein Glas dem Bad entnommen und der Inhalt nach Zusatz eines

60 Benzol-Äther-Gemisches im Rotationsverdampfer eingedampft.

Die erhaltenen Hydrolysate wurden analysiert und auf ihre Emulgierfähigkeit untersucht.

65 In analoger Weise wurde eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, die sich von der ersten dadurch unterschied, daß die Pankreatinsuspension vor dem Zumischen durch 1/2stündiges Erwärmen auf 90°C inaktiviert wurde.

Eigenschaften der Hydrolysate	Hydrolysedauer, Stunden						
	0	1	2	4	6	16	24
Serie 1							
SZ .....	21,7	26,9	29,1	31,5	34,7	36,2	38,2
% Lecithin .....	15,0	14,0	12,8	11,3	9,5	7,7	7,1
% Kephalin .....	9,6	8,9	7,5	6,3	4,9	3,4	3,1
% Lysolecithin .....	0	1,7	2,2	2,6	3,4	3,7	4,0
% Lysokephalin .....	0	0	0	1,6	2,3	2,6	3,3
Emulgiertest, 50°C							
Halbwertszeit in Wasser von 0° dH	4,8	7,2	2,5	1,4	0,5	0,3	0,2
Halbwertszeit in Wasser von 13° dH	0,01	3,6	7,2	1,8	0,7	0,5	0,6
Serie 2							
SZ .....	21,7	25,1	26,5	28,4	31,4	34,6	36,1
% Lecithin .....	15,0	14,1	13,1	12,2	11,0	10,0	9,0
% Kephalin .....	9,6	9,0	8,4	7,6	6,7	5,1	3,2
% Lysolecithin .....	0	1,6	1,8	2,2	2,7	3,2	3,7
% Lysokephalin .....	0	0	0	1,3	1,8	2,5	2,8
Emulgiertest, 50°C							
Halbwertszeit in Wasser von 0° dH ..	4,8	3,9	3,0	1,9	0,7	0,4	0,1
Halbwertszeit in Wasser von 13° dH	0,01	1,1	2,5	5,8	1,1	0,4	0,4

#### Folgerung:

Bei gleicher Säurezahl ist die Emulgierfähigkeit der mit normalem Pankreatin hergestellten Hydrolysate besser als die der mit inaktiviertem Pankreatin gewonnenen.

#### Beispiel 6

In diesem Beispiel wird eine kontinuierliche Variante des Verfahrens beschrieben. Diese ist dann besonders zu empfehlen, wenn es auf eine gleichmäßige Beschaffenheit des Endproduktes ankommt, vor allen Dingen dann, wenn das Lecithinhydrolysat als Antispritzmittel für Margarine verwendet werden soll.

Die hierzu erforderliche Apparatur besteht aus je einem Vorratsbehälter für Lecithinschleim und für eine 5%ige Pankreatinsuspension in Wasser, zwei Dosierpumpen, einer Homogenisierpumpe, einem Verweilbehälter mit einem  $d:h$ -Verhältnis von 1:5 bis 1:10, einer Schneckenpumpe, drei Misch- bzw. Absatzbehältern, zwei Zentrifugen und mehreren Verdampfern, z. B. einem Dünnschichtverdampfer und weiteren.

Der durch Hydratation des Sojaöls mit Wasser bei 70 bis 80°C erhaltene Sojalecithinschleim wird durch Zentrifugieren abgetrennt und nach dem Vermischen mit 0,1 bis 0,2% Pankreatin in Form einer Suspension in den Verweilbehälter gepumpt, wo er 1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 70°C verweilt und dabei partiell hydrolysiert wird. Das Hydrolysat wird mit der 4fachen Menge 50%igen wäßrigen Acetons, bezogen auf die T. S., vermischt und zweimal zentrifugiert. Bei der ersten Zentrifugierung, die mit geringer Beschleunigung ausgeführt wird, wird das Hydrolysat-Aceton-Gemisch in eine vornehmlich Bitter- und Zuckerstoffe enthaltende Oberphase und eine den gereinigten Lecithinschleim enthaltende Unterphase getrennt. Die Unterphase wird nochmals, und zwar jetzt

mit hoher Beschleunigung, zentrifugiert. Dabei erhält man einen gereinigten Lecithinschleim, der etwa 80% Acetonunlösliches in der Trockensubstanz enthält, und Abfallöl. Der Lecithinschleim wird mit einer Mischung aus flüssigen Fettsäure-Monoglyceriden und Speiseöl auf 40% Acetonunlösliches in der T. S. verdünnt und dann im Dünnschichtverdampfer von Wasser und Aceton vollends befreit.

Durch Eindampfen der ölhaltigen Oberphase bzw. der acetonhaltigen Zucker-Bitterstoff-Lösung läßt sich das Lösungsmittel ohne Schwierigkeiten wiedergewinnen.

Bei einem nach diesem Verfahren ausgeführten technischen Versuch wurde folgende Stoffbilanz erhalten:

#### Eingesetzt:

Lecithin mit 70% A. U.	
(als Schleim mit 65% T. S.) .....	1000 kg
Pankreatin MERCK 7132 .....	2 kg
Wasser .....	2000 l
Aceton .....	2000 l
Monoglycerid-Öl-Mischung .....	664 kg

#### Erhalten:

Gereinigtes Hydrolysat mit 40%	
A. U. ....	1310 kg
Abfallöl .....	256 kg
Zucker- und Bitterstoffextrakt ....	99 kg

1 900 959

7

11

Die Verweilzeit des Schleims während der bei 70°C ausgeführten Hydrolyse betrug 4 Stunden. Das Endprodukt hatte folgende Eigenschaften:

SZ .....	17,2
% P .....	1,265
% Cholinlecithin .....	6,7
% Kephalin .....	3,9
% Lysolecithin .....	1,8
% Lysokephalin .....	1,4

12

Emulgierwirkung:

Halbwertszeit bei 50°C, Stunden:

in destilliertem Wasser .....	2,4
in Wasser von 13° dH .....	6,5

Das Produkt war von angenehmen neutralen Geschmack (Schwellenwert in Sonnenblumenöl = 1%) und besaß eine ausgezeichnete Antispritzwirkung in Margarine.